

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年8月9日 (09.08.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/57885 A1

(51) 国際特許分類7:
B22F 1/00, 9/28, H01G 4/12

H01B 1/22,

Takayuki) [JP/JP]. 高取英男 (TAKATORI, Hideo) [JP/JP]; 〒253-8510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦チタニウム株式会社内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP01/00541

(22) 国際出願日: 2001年1月26日 (26.01.2001)

(74) 代理人: 倉内基弘, 外 (KURAUCHI, Motohiro et al); 〒103-0027 東京都中央区日本橋3丁目13番11号 油脂工業会館 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語:

日本語

(81) 指定国 (国内): JP, KR, US.

(26) 国際公開の言語:

日本語

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(30) 優先権データ:
特願2000-21897 2000年1月31日 (31.01.2000) JP

添付公開書類:
— 國際調査報告書
補正書・説明書

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東邦チタニウム株式会社 (TOHO TITANIUM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒253-8510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 Kanagawa (JP).

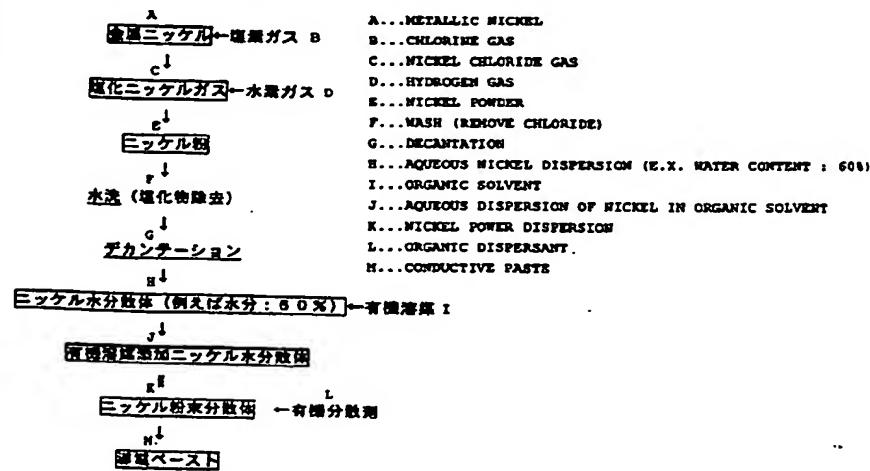
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤孝之 (ITO,

(54) Title: NICKEL POWER DISPERSION, METHOD OF PRODUCING NICKEL POWER DISPERSION AND METHOD OF PRODUCING CONDUCTIVE PASTE

(54) 発明の名称: ニッケル粉末分散体及びその調製方法並びにそれを用いた導電ペーストの調製方法



(57) Abstract: A nickel powder disperse system includes an organic solvent added to an aqueous disperse system consisting of very fine nickel powder less than 1 micron in diameter and aqueous solvent, in which the organic solvent replaces at least part of the aqueous solvent. The disperse system may contain surface-active agent. The nickel powder shows good dispersibility in the disperse system. When used to produce conductive paste, the disperse system shows good dispersibility and thus prevents short circuits and delamination due to surface irregularities, for example, in the electrodes of laminated ceramic

WO 01/57885 A1

capacitors.

[統葉有]

BEST AVAILABLE COPY



(57) 要約:

平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の超微粉ニッケル粉末と水溶媒とから成るニッケル粉末分散体に、有機溶媒を添加して、該有機溶媒が該水溶媒を少なくとも部分的に置換した形態にあることを特徴とするニッケル粉末分散体。界面活性剤を更に含みうる。本ニッケル粉末分散体は、ニッケル粉末分散性が極めて良好であり、これを用いて導電ペーストを形成した際には導電ペースト分散材中で優れた分散性を示し、結果として積層セラミックコンデンサを作成した際、電極表面の凹凸によるショートやデラミネーションの防止を図ることができる。

明細書

ニッケル粉末分散体及びその調製方法並びに
それを用いた導電ペーストの調製方法

(発明の属する技術分野)

本発明は、超微粉ニッケル粉末分散体に係り、特に導電ペースト用の、例えば積層セラミックコンデンサの内部電極の形成に用いられる導電ペースト用の、超微粉ニッケル粉末分散体及びその調製方法、並びにこれを用いる分散性に優れた導電ペーストの調製方法に関する。

(従来の技術)

従来、電子材料用導電ペースト、特に積層セラミックコンデンサの内部電極形成用導電ペーストとして、銀、パラジウム、白金、金等の貴金属粉末、あるいはニッケル、コバルト、鉄、モリブデン、タンクスチタン等の卑金属粉末が用いられている。一般に、積層セラミックコンデンサは、誘電体セラミック層と、内部電極として使用される金属層とを交互に配列し、両外側誘電体セラミック層の両端面に、内部電極の金属層に接続される外部電極を形成した構成となっている。ここで誘電体を構成する材料としては、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、酸化イットリウム等の誘電率の高い材料を主成分とするものが用いられている。一方、内部電極を構成する金属としては、前述した貴金属粉末あるいは卑金属粉末が用いられるが、最近はより安価な電子材料が要求されているため、後者の卑金属粉末が有用視され、特にニッケル粉末膜を誘電体セラミック層に形成して電極とした積層セラミックコンデンサの開発が盛んに行われている。

ところで、ニッケル粉末塗膜を電極とした積層セラミックコンデンサは、一般に次のような方法で製造されている。すなわち、チタン酸バリウム等の誘電体粉末を有機バインダーと混合し懸濁させ、これをドクターブレード法によりシート状に成形して誘電体グリーンシートを作成する。一方、内部電極用のニッケル粉末を有機溶剤、可塑剤、有機バインダー等の有機化合物と混合・分散してニッケ

ル粉末ペーストを形成し、これを前記グリーンシート上にスクリーン印刷法で印刷する。次いで、乾燥、積層および圧着し、そして加熱処理にて有機成分を除去した後、1300℃前後またはそれ以上の温度で焼成し、この後、誘電体セラミック層の両端面に外部電極を焼き付けて積層セラミックコンデンサを得る。

一方、上記積層セラミックコンデンサは、携帯電話、パソコン等電子機器に広く使われており、近年これら電子機器の軽量化、小型化、また高機能化が急速に進んでいる。これに伴い、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化が要求され、このためには積層数を数百層と多くする必要があり、必然的に電極一層の厚さを薄くし、低抵抗化していかなければならない。このときの一層の厚みは1～2μmであり、今後いっそうの薄層化が要求される。

上記のような積層セラミックコンデンサの製造方法において、ニッケル粉末の電極を作成する際ペースト形成用分散剤と混合・分散させるが、このとき粗いニッケル粉末粒子が存在したり、あるいは混合・分散の際ニッケル粒子が凝集し、1～2μmの一層の厚みよりも粒径の大きい二次ニッケル粉末粒子が存在すると、電極層表面に凹凸が生じ、最終的に積層セラミックコンデンサにしたときショートの原因となり、製品としては使用できなくなる。またニッケル粉末ペーストから有機成分を蒸発させて除去する工程や、その後の焼結工程の際に、金属粉末が膨張・収縮することによって体積変化が生じる。一方、誘電体自身にも焼結によって同様に体積変化が生じる。すなわち、誘電体とニッケル粉末という異なる物質を同時に焼結するため、焼結過程でのそれぞれの物質が異なる温度で膨張・収縮の体積変化を生じるため、積層膜にクラックまたは剥離等のいわゆるデラミネーションと云われる層状構造の破壊が起きるという問題を抱えていた。このデラミネーションの現象は、前記したような粗粒のニッケル粉末粒子あるいは過大に凝集したニッケル粉末粒子が存在すると顕著になる。

上記のようなデラミネーションの問題を解決する手段として、従来、種々の方法が提案されている。例えば、特開平8-246001号公報では、塩化ニッケル蒸気の気相水素還元方法によって製造された、平均粒径が0.1～1.0μmで、かつタップ密度が特定の式で表される条件を満足するニッケル超微粉を積層セラミックコンデンサーの電極に使用することにより、デラミネーションが少な

くなることが開示されている。

(発明が解決しようとする課題)

上記の従来技術は、ある程度デラミネーションを防止する効果はあるものの、ニッケル粉末をペースト形成用分散剤と混合・分散した際の分散性は必ずしも十分ではなく、ニッケル粉末同士が凝集し、粗粉粒子が増加することにより、内部電極の薄層化が困難となり、さらに、電極表面に凹凸が生じることによりショートの原因となったり、また、結果としてデラミネーションの原因となったりしていた。このようにニッケル粉末の導電ペーストを形成する際のニッケル粉末粒子のペースト形成用分散剤に対する分散性については、なお改善の余地が残されている。

また、ニッケル粉末を直接ペースト形成用分散剤に加えずに、ニッケル粉末粒子を水にあらかじめ分散させた状態のニッケル粉末分散体として提供することも考慮しうるが、ニッケル粉末ペースト形成時のニッケル粉末の分散程度は満足しうるものではない。

従って、本発明は、ペースト形成用分散剤を使用して導電ペーストを形成した際には優れた分散性を示し、結果として積層セラミックコンデンサを作成した際に、電極表面の凹凸によるショートやデラミネーションを防止することを可能とするニッケル粉末体を提供することを課題としている。

本発明はまた、ニッケル粉末が高分散した導電ペーストの調製方法を提供することをも課題としている。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上記課題を達成するために鋭意研究を重ねた結果、超微粉ニッケル粉末の分散体に有機溶媒を添加することによって得られた分散体が、導電ペースト形成用分散剤に添加した際に極めて高いニッケル粉末の分散性を示し、導電ペースト用途、特に積層セラミックコンデンサ用導電ペースト用として好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の超微粉ニッケル粉末と水溶媒から

成るニッケル粉末水分散体に有機溶媒を添加して、該有機溶媒が該水溶媒と少なくとも部分的に置換した形態にあることを特徴とするニッケル粉末分散体を提供するものである。該ニッケル粉末分散体は、界面活性剤を更に添加することができる。

本発明はまた、好ましい態様において、塩化ニッケルガスと還元性ガスとを接触反応させる気相反応により平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の超微粉ニッケル粉末を生成し、該ニッケル粉末を適宜水洗したのち、純水を添加して水溶媒濃度が 1 重量% 以上のニッケル水分散体を生成し、これに必要に応じて界面活性剤を添加し、その後有機溶媒を添加して水溶媒を少なくとも部分的に置換して、置換した水溶媒は除去し有機溶媒濃度が 5 ~ 200 重量% であるニッケル粉末分散体を生成することを特徴とするニッケル粉末分散体の調製方法を提供する。

また、本発明は、上記のニッケル粉末分散体に導電ペースト形成用有機分散剤を添加・混練することを特徴とする導電ペーストの調製方法を提供する。

本発明において「分散性に優れる」とは、超微粉ニッケル粉末粒子の二次粒子への凝集の程度が少なく、レーザー光散乱回折法粒度測定機 (Coulter LS 230: コールター社製) を用いて溶媒に懸濁させたときの積算粒度分布を測定した場合、平均粒径 (D₅₀) 及び粗粉側粒径 (例えば D₉₀) がより小さいことを意味する。

(発明の実施の形態)

図 1 は、本発明に従うニッケル超微粉の水分散体並びに導電ペーストの調製のプロセス例を示すフローシートである。

1. ニッケル粉末

本発明で用いられるニッケル粉末の平均粒径は $1 \mu\text{m}$ 以下の超微粉である。平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下であれば、導電ペースト用、あるいは積層セラミックコンデンサ用として支障のない限り平均粒径に特に制限はないが、近年の電子製品の軽量小型化に伴い、その部品である積層セラミックコンデンサも小型化が要求されるので、その内部電極に使用されるニッケル粉末の粒径もより小さいものが要求される。平均粒径が小さく、比表面積が大きくなると、導電ペーストあるいは積

層セラミックコンデンサを作成する際、粉末粒子同士の凝集が起きたり、また焼結する際の揮発成分が多くなるなどの不具合が生じ易くなる。

本発明で用いられるニッケル粉末の平均粒径は、好ましくは0.01～1μm、さらに好ましくは0.05～0.5μmの範囲の超微粒子が用いられる。具体的には、平均粒径が0.2μm及び0.4μmである。

また、ニッケル粉末のBETによる比表面積は1～20m²/gのものが好ましい。

さらに、ニッケル粉末の粒子形状は、焼結特性及び分散性を向上させるために球状であることが望ましい。

本発明で用いられるニッケル粉末は気相法や液相法など公知の方法により製造することができるが、特に塩化ニッケルガスと還元性ガスとを接触させることによりニッケル粉末を生成させる気相還元法、あるいは熱分解性のニッケル化合物を噴霧して熱分解する噴霧熱分解法が、生成するニッケル粉末の粒子径を容易に制御することができ、さらに球状の粒子が効率よく製造することができるという点において好ましい方法である。

気相還元法においては、気化させた塩化ニッケルのガスと水素等の還元性ガスとを反応させるが、固体の塩化ニッケルを加熱し蒸発させて塩化ニッケルガスを生成させてもよい。しかしながら、塩化ニッケルの酸化または吸湿防止またエネルギー効率を考慮すると、金属ニッケルに塩素ガスを接触させて塩化ニッケルガスを連続的に発生させ、この塩化ニッケルガスを還元工程に直接供給し、次いで還元性ガスと接触させ塩化ニッケルガスを連続的に還元してニッケル粉末を製造する方法が有利である。

気相還元反応によるニッケル粉末の製造過程では、塩化ニッケルガスと還元性ガスとが接触した瞬間にニッケル原子が生成し、ニッケル原子同士が衝突・凝集することによって超微粒子が生成し、成長してゆく。そして、還元工程での塩化ニッケルガスの分圧や温度等の条件によって、生成されるニッケル粉末の粒径が決まる。上記のようなニッケル粉末の製造方法によれば、塩素ガスの供給量に応じた量の塩化ニッケルガスが発生するから、塩素ガスの供給量を制御することで還元工程へ供給する塩化ニッケルガスの量を調整することができ、これによって

生成するニッケル粉末の粒径を制御することができる。さらに、金属塩化物ガスは、塩素ガスと金属との反応で発生するから、固体金属塩化物の加熱蒸発により金属塩化物ガスを発生させる方法と異なり、キャリアガスの使用を少なくすることができるばかりでなく、製造条件によっては使用しないことも可能である。従って、気相還元反応の方が、キャリアガスの使用量低減とそれに伴う加熱エネルギーの低減により、製造コストの低減を図ることができる。

また、塩化工程で発生した塩化ニッケルガスに不活性ガスを混合することにより、還元工程における塩化ニッケルガスの分圧を制御することができる。このように、塩素ガスの供給量もしくは還元工程に供給する塩化ニッケルガスの分圧を制御することにより、ニッケル粉末の粒径を制御することができ、よってニッケル粉末の粒径を安定させることができるとともに、粒径を任意に設定することができる。

上記のような気相還元法によるニッケル粉末の製造条件は、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下になるように任意に設定するが、例えば、出発原料である金属ニッケルの粒径は約 $5 \sim 20 \text{ mm}$ の粒状、塊状、板状等が好ましく、また、その純度は概して 99.5% 以上が好ましい。この金属ニッケルを、まず塩素ガスと反応させて塩化ニッケルガスを生成させるが、その際の温度は、反応を十分進めるために 800°C 以上とし、かつニッケルの融点である 1453°C 以下とする。反応速度と塩化炉の耐久性を考慮すると、実用的には $900^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。次いで、この塩化ニッケルガスを還元工程に直接供給し、水素ガス等の還元性ガスと接触反応させるが、窒素やアルゴン等の不活性ガスを、塩化ニッケルガスに対し $1 \sim 30$ モル% 混合し、この混合ガスを還元工程に導入してもよい。また、塩化ニッケルガスと共にまたは独立に塩素ガスを還元工程に供給することもできる。このように塩素ガスを還元工程に供給することによって、塩化ニッケルガスの分圧が調整でき、生成するニッケル粉末の粒径を制御することが可能となる。還元反応の温度は反応完結に十分な温度以上であればよいが、固体状のニッケル粉末を生成する方が、取扱いが容易であるので、ニッケルの融点以下が好ましく、経済性を考慮すると $900^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ が実用的である。

このように還元反応を行いニッケル粉末を生成させたら、次は生成ニッケル粉

末を冷却する。冷却の際、生成したニッケルの一次粒子同士の凝集による二次粒子の生成を防止して所望の粒径のニッケル粉末を得るために、還元反応を終えた1000°C付近のガス流を400~800°C程度まで窒素ガス等の不活性ガスを吹き込むことにより急速冷却させることが望ましい。その後、生成したニッケル粉末を、例えばバグフィルター等により分離、回収する。

また、噴霧熱分解法によるニッケル粉末の製造方法では、熱分解性のニッケル化合物を原料とするが、具体的には、ニッケルの硝酸塩、硫酸鉛、オキシ硝酸塩、オキシ硫酸鉛、塩化物、アンモニウム錯体、リン酸塩、カルボン酸塩、アルコキシ化合物などの1種又は2種以上である。このニッケル化合物を含む溶液を噴霧して、微細な液滴を作るが、このときの溶媒としては、水、アルコール、アセトン、エーテル等が用いられる。また、噴霧の方法は、超音波又は二重ジェットノズル等の噴霧方法により行う。このようにして微細な液滴とし、高温で加熱しニッケル化合物を熱分解して、金属ニッケル粉末を生成させる。このときの加熱温度は、使用される特定のニッケル化合物が熱分解する温度以上であり、好ましくはニッケルの融点付近である。

2: ニッケル粉末水分散体

本発明では、上記のようにして得られたニッケル粉末を、水に懸濁させ、水溶媒濃度が1重量%以上、好ましくは5~300重量%、さらに好ましくは10~100重量%以上の水溶媒に、ニッケル粉末を分散させた水分散体を先ず調製する。ここで、「水溶媒濃度」とは分散体中のニッケル粉末の重量に対する水溶媒の重量%を表す。つまりニッケル粉末水分散体は、ニッケル粉末100重量部当たり、水が1重量部以上、好ましくは5~300重量部、さらに好ましくは10~100重量部のスラリー状の混合物である。このとき、水に懸濁前に、ニッケル粉末に付着している塩化ニッケル等を除去するため水洗し、必要に応じて液体サイクロン等の湿式分級機により粗粉を除去しニッケル粉末の粒度を調整することが望ましい。従来のニッケル粉末の製造方法では、上記のようにニッケル粉末を生成した後、同様に水洗するが、ニッケル粉末を製品とするため、この後ニッケル粉末を分離および乾燥し水を含まない粉末状態としていた。しかしながら、本

発明では上記のようにニッケル粉末の水分散体を調製したのち、ニッケル粉末を乾燥させず、具体的には水溶媒濃度が1重量%未満にならないようにすることにより、最終的なニッケル粉末の分散性を向上させる。つまり、本発明におけるニッケル粉末水分散体の好ましい調製方法は、塩化ニッケルガスと水素などの還元性ガスを接触させる気相還元法等によりニッケル粉末を生成させ、次いで水洗し、純水を添加してニッケル粉末を沈降せしめ、デカンテーションにより上澄み液を除去しその後ニッケル粉末を乾燥せずに水溶媒濃度が1重量%以上の水分散体を調製する。

また、本発明では、上記のような方法で調製したニッケル粉末の水分散体に界面活性剤を添加することも好ましい態様の一つである。即ち、界面活性剤の添加により、後述する有機溶媒による水溶媒の置換が容易になるとともに、最終的に優れたペースト特性を発揮する。界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、フッ素系界面活性剤および反応性界面活性剤から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。

具体的には、カチオン性界面活性剤としては、脂肪族の1～3級アミン塩、脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリウム塩等が挙げられる。

また、アニオン性界面活性剤としては、脂肪酸石けん、N-アシルアミノ酸またはその塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩等のカルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、スルホコハク酸アルキル二塩、アルキルスルホ酢酸塩等のスルホン酸塩、硫酸化油、高級アルコール硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、モノグリサルフェート等の硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンフェニルエーテルリン酸塩、アルキルリン酸塩等のリン酸エステル塩等が挙げられる。

また、両イオン性界面活性剤としては、カルボキシベタイン型、アミノ化ルボン酸塩、イニダジリニウムベタイン、レシチン、アルキルアミノオキサイド等が

挙げられる。

また、非イオン性界面活性剤としては、アルキル基の炭素数が1～18のポリオキシエチレンモノまたはジアルキルエーテル、ポリオキシエチレン2級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体等のエーテル型、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンひまし油、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトル脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩等のエーテルエステル類、ポリエチレングルコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル等のエステル型、脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン等の含窒素型等が挙げられる。

また、フッ素系界面活性剤としては、フルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸、N-パーフルオロオクタンスルホニルグルタミン酸ジナトリウム等が挙げられる。

また、反応性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアリルグリシジルノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンプロペニルフェニルエーテル等が挙げられる。

上記の界面活性剤は、単独での使用の他、2種以上の組み合わせで使用することもできる。これらの中でも特に、HLB（親水親油バランス）値が通常3～20である非イオン性界面活性剤が好ましく用いられ、好ましくはHLB値が10～20の親水性の非イオン界面活性剤が用いられる。具体的には、ノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル及びそのリン酸塩又はこれらの混合物、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリンモノステアレート等のポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタンモノステアレート等のソルビタン脂肪酸エステルから選ばれる1種または2種以上が特に好ましく用いられる。

特に好ましい界面活性剤は、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル及

びそのリン酸塩又はこれらの混合物である。

3. ニッケル粉末分散体（有機溶媒添加）

次に、上記のようにして調製したニッケル粉末の分散体に有機溶媒を添加する。本発明で用いる有機溶媒としては、アルコール類、フェノール類、エーテル類、アセトン類、炭素数5～18の脂肪族炭化水素、灯油、軽油、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シリコンオイル等が挙げられる。この中でも水に対する溶解度をある程度もつ有機溶媒が好ましく、アルコール類、エーテル類、またはアセトン類が好ましく、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサンノール、2-メチル-1-プロパノール、イソブタノール、2-(エチルアミノ)エタノール、2-エチル-1-ブタノール、3-エチル-3-ペンタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブロポキシエタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-メトキシエタノール、2-メトキシメトキシエタノール、1-オクタデカノール、n-オクタノール、2, 3-エポキシ-1-プロパノール、シクロヘキサンノール、ジメチルブタノール、ジメチルプロパノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、2, 4-ジメチル-3-ペンタノール、1, 3-ジメトキシ-2-プロパノール、ジメトキシプロパノール、1-デカノール、1-ドデカノール、トリメチルブタノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサンノール、ノナノール、フェニルエタノール、2-メチル-2-プロパノール、t-ブタノール、メチルプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、t-ペンチルアルコール、メチルシクロヘキサンノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-3-ペンタノール、3-メトキシブタノール、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール、アニリノエタノール、アミノエタノール、アミノプロパノール、アミノブタノール、2-(ブチルアミノ)エタノール、2-(メチルアミノ)エタノール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ジフ

エニルエタンジオール、エチレングリコール、グリセリン、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2-クロロ-1,3-プロパンジオール、cis-1,2-シクロヘキサンジオール、cis-1,4-シクロヘキサンジオール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、テルビネオール、ブタンジオール、ブテンオール、ブトキシプロパンジオール、プロパンジオール、ヘキサンジオール、ヘキシレングリコール、ペンタンジオール、 α -テルピオネール、ジエチルエーテル、アセトン、重合度2のポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングルコール、ポリオキシエチレングリコールモノエステルである。特にエタノール系のアルコール類の使用が好ましい。また、これらの有機溶媒は、単独又は2種以上組み合わせて使用することもできる。組み合わせとしては、例えば複数の異種のアルコール類を混合したり、また、水に溶解するアルコール類と水に不溶の例えば飽和炭化水素溶媒などを組み合わせることも好ましい態様である。これとは逆に水に溶解しない α -テルピオネールのような有機溶媒でも、界面活性剤を水分散体あるいは有機溶媒に添加することによって、水と有機溶媒が効率的に置換され、本発明のニッケル粉末分散体を得ることができる。

上記の有機溶媒をニッケル粉末の水分散体に添加し、本発明のニッケル粉末分散体を得る。本発明では、ニッケル粉末分散体中に水溶媒が残留していてもよいが、好ましくは上記有機溶媒を添加した後、分散体から水を除去し、溶媒を添加した有機溶媒と置換することが望ましい。このとき分散体中の水の残留量は、分散体中のニッケル粉末の重量に対し10重量%以下、好ましくは5重量%以下、特に好ましくは2重量%以下である。従って、本発明のニッケル粉末分散体は、ニッケル粉末と上記有機溶媒から成る場合と、ニッケル粉末、上記有機溶媒及び水から成る場合がある。置換方法としては、有機溶媒を添加した後、数回デカントーションあるいは濾過によりニッケル粉末を同じ有機溶媒で洗浄し置換する方法、または有機溶媒を添加した後、加熱あるいは減圧下で水を蒸発させる方法が採用し得る。このように有機溶媒と置換することによって、導電ペーストを調製する際、導電ペースト形成用に使用する有機分散剤との相溶性が良好となり、分散性を向上させニッケル粉末の凝集が防止できる。

本発明のニッケル粉末分散体の、前記有機溶媒の濃度に特に制限はないが、導電ペーストを調製する際の操作性、または保存性を考慮すると有機溶媒濃度は5～200重量%、好ましくは10～100重量%、特に好ましくは20～60重量%である。ここで、「有機溶媒濃度」とは、分散体中のニッケル粉末の重量に対する有機溶媒の重量%である。つまり本発明のニッケル粉末分散体は、ニッケル粉末100重量部に対して有機溶媒が5～200重量部、好ましくは10～100重量部、特に好ましくは20～60重量部のスラリー状の混合物である。

また、本発明のニッケル粉末分散体中には、前記したものと同じ界面活性剤を添加してもよく、添加方法は、有機溶媒を添加した後界面活性剤を添加するか、あるいは添加する有機溶媒に予め界面活性剤を添加し混合しておき、この混合物をニッケル粉末の水分散体に添加する。このとき、界面活性剤は、アルコールやアセトンなどの上述した有機溶媒で希釈或いは有機溶媒に溶解させて添加することが望ましく、界面活性剤1重量部に対し希釈する有機溶媒は1～50重量部、好ましくは10～40重量部である。界面活性剤を添加することによって、ニッケル粉末水分散体の有機溶媒による置換が促進され、効果的である。また、界面活性剤の作用効率を考慮すると、ニッケル粉末水分散体に予め界面活性剤を添加し、ニッケル粉末表面に界面活性剤を良く分散させた後、有機溶媒を添加し、置換することが望ましい。さらに、上述した気相還元法等の方法で製造したニッケル粉末を水で洗浄し、ニッケル粉末水分散体を調製する際ににおいても、上記界面活性剤を添加することが、最終的に分散性の高いニッケル粉末分散体及び導電ペーストを調製するために望ましい。

界面活性剤の量比については特に制限はないが、ニッケル粉末の粒子表面に界面活性剤の单一分子被膜が形成され得る程度の量を添加する。通常、ニッケル粉末1kg当たりに使用する界面活性剤は0.0001～100g、好ましくは0.1～50g、特に好ましくは0.5～25gである。

以下に、本発明のニッケル粉末分散体の具体的な調製方法を例示する：

(1) ニッケル粉末水分散体にアルコール等の有機溶媒を添加し、攪拌し、その後静置して水をデカンテーションにて分離し、更に50～150℃に加温して水分を除去してニッケル粉末分散体を得る、

(2) ニッケル粉末水分散体にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の界面活性剤を添加し攪拌した後、 α -テルピオネール等の有機溶剤を添加し攪拌する。その後静置して水をデカンテーションにて分離し、更に50～150℃に加温して水分を除去してニッケル粉末分散体を得る、

(3) ニッケル粉末水分散体にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の界面活性剤を添加し攪拌した後、 α -テルピオネール等の有機溶剤を添加し、更にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを含む界面活性剤を添加して攪拌する。その後静置して水をデカンテーションにて分離し、更に50～150℃に加温して水分を除去してニッケル粉末分散体を得る、

(4) ニッケル粉末水分散体にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の界面活性剤を添加し攪拌した後、更にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを含む界面活性剤を添加して攪拌し分散させた後、 α -テルピオネール等の有機溶剤を添加する。その後静置して水をデカンテーションにて分離し、更に50～150℃に加温して水分を除去してニッケル粉末分散体を得る、

(5) ニッケル粉末水分散体にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の界面活性剤を添加し攪拌した後、更にアセトンなどの有機溶媒で希釈したポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを含む界面活性剤を添加して攪拌し分散させた後、 α -テルピオネール等の有機溶剤を添加する。その後静置して水をデカンテーションにて分離し、更に50～150℃に加温して水分を除去してニッケル粉末分散体を得る。

上記方法のうち、(3)～(5)においては、ニッケル分散体に界面活性剤を添加するが、このとき添加する界面活性剤は0.1 μm 程度又はこれ以下の微粉側のニッケル粉末を或る程度凝集させるものが好ましく、これによって後工程での有機溶媒との置換を効率的に行うことができ、最終的に分散性の良い導電ペーストを調製することができる。また、ニッケル分散体を調製する際、デカンテーションにより上澄み液を除去するが、0.1 μm 以下の微粉は除去しにくく、最終的に得られるニッケル粉末分散体の歩留まりが低下してしまうが、上記のように界面活性剤などで微粉を或る程度凝集させて調製することによって、歩留まりを向上させることができる。

以上のように本発明のニッケル粉末分散体は、ニッケル粉末分散性が極めて良好であり、これを用いて導電ペーストを形成した際には優れた分散性を示し、結果として積層セラミックコンデンサにした際、電極表面の凹凸によるショートやデラミネーションの防止が図られる。

4. 導電ペーストの調製

本発明の導電ペーストの調製方法は、上記ニッケル粉末分散体を用い、これに有機分散剤を添加混練する。

即ち、導電ペーストは、上記ニッケル粉末分散体を、テレピネオール、デシルアルコール等の有機溶媒およびエチルセルロースなどのセルロース系の有機樹脂といった有機分散剤に添加し混練させることにより調製する。またフタル酸エステル等の可塑剤も添加することができる。

上記のようにして得られた本発明のニッケル粉末分散体は、導電ペーストを形成した際には優れた分散性を示し、その結果、積層セラミックコンデンサを作成した際、ショートやデラミネーションを防止することができる。また、前記ニッケル粉末分散体を用いることにより、ニッケル粉末が高度に分散した導電ペーストの調製が可能となる。

(実施例)

以下、具体的な実施例を参照して本発明をさらに詳細に説明する。

なお、平均粒径および分散剤中に分散させたときの粒度分布は以下の方法で測定した。

(平均粒径の測定)

電子類微鏡によりニッケル粉末の写真を撮影し、その写真から金属粉末粒子200個の粒径を測定してその平均を算出した。粒径は粒子を包み込む最小円の直径とした。

(ペースト形成用分散剤中に分散させたときの粒度分布の測定)

レーザー光散乱回折法粒度測定機 (Coulter LS 230: コールター社製) を用い、適量のニッケル粉末分散体または乾燥ニッケル粉末を α -テルビネオールに懸濁させてから超音波をかけて 3 分間分散させ、サンプル屈折率 1.8 にて金属粉末の粒度を測定し、体積統計値の粒度分布を求めた。なお、表 1 の粒度分布において、D90、D50、D10 は、それぞれ積算粒度で 90%、50%、10% のところの粒度を示している。

[実施例 1]

(ニッケル粉末の製造)

図 1 に示す金属粉末の製造装置によりニッケル粉末を製造する工程を以下説明する。

塩化工程として、塩化炉 1 内に、出発原料である平均粒径 5 mm のニッケル粉末 M 15 kg を、塩化炉 1 の上端に設けられた原料充填管 11 から充填するとともに、加熱手段 10 により炉内雰囲気温度を 1100°C とした。次いで、塩素ガス供給管 14 から塩素ガスを 4 Nl/min の流量で塩化炉 1 内に供給し、金属ニッケルを塩化して塩化ニッケルガスを発生させた。この塩化ニッケルガスに、塩化炉 1 の下側部に設けられた不活性ガス供給管 15 から塩素ガス供給量の 10% (モル比) の窒素ガスを塩化炉 1 内に供給して混合した。なお、塩化炉 1 の底部に網 16 を設け、この網 16 の上に原料のニッケル粉末 M が堆積するようになるとよい。

次いで、還元工程として、塩化ニッケル-窒素混合ガスを、加熱手段 20 により 1000°C の炉内雰囲気温度とされた還元炉 2 内に、ノズル 17 から流速 2.3 m/秒 (1000°C 換算) で導入した。同時に還元炉 2 の頂部に設けられた還元性ガス供給管 21 から水素ガスを流速 7 Nl/min で還元炉 2 内に供給し、塩化ニッケルガスを還元した。塩化ニッケルガスと水素ガスによる還元反応が進行する際、ノズル 17 先端部からは、LPG 等の気体燃料の燃焼炎に似た下方に延びる輝炎 F が形成された。

上記還元工程後、冷却工程として、還元反応により生成されたニッケル粉末 P に、還元炉 2 の下側部に設けられた冷却ガス供給管 22 から供給した窒素ガスを

接触させニッケル粉末Pを冷却し、分離回収した。

(ニッケル粉末水分散体の調製)

次いで、回収したニッケル粉末Pを水で洗浄し、最後に純水を加え、さらにニッケル粉末を沈降させ、デカンテーションにより上澄み液を除去しニッケル粉末の水分散体を得た。このときの水溶媒濃度は60重量%であった。

(ニッケル粉末有機溶媒分散体の調製)

上記ニッケル粉末水分散体を2.5kg(ニッケル粉末1kg、水1.5kg)分取し、これに2-(2-n-ブトキシエトキシ)エタノール1kgを添加し、室温にて攪拌しニッケル粉末を分散させ、さらに120℃で16時間、さらに100℃で48時間乾燥を行いニッケル粉末分散体を得た。残留水は実質上存在せず、水の全量が2-(2-n-ブトキシエトキシ)エタノールにより置換された。

得られたニッケル粉末分散体の平均粒径を測定した。

(導電ペーストの調製)

更に、このニッケル粉末分散体を導電ペースト形成用分散剤である α テレビネオール中に分散させたときの粒度分布を測定し、その結果を表1に示した。

[実施例2]

実施例1で調製したニッケル水分散体を、液体サイクロンにて1.0 μ m以上の粗粒を除去した後洗浄し、最後に純水を加え、更にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩80%とポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル20%との混合物をニッケル粉末に対して0.1重量%になるように添加して攪拌した。その後、ニッケル粉末を沈降させ、デカンテーションにより上澄み液を除去し、ニッケル粉末の水分散体を得た。このときの水溶媒濃度は60重量%であった。

上記ニッケル粉末水分散体を2.5kg(ニッケル粉末1kg、水1.5kg

) 分取し、これに α -テルピオネール 1 kg 及びポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩 80% とポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル 20% の混合物を 2.5 kg 添加し、更に 120°C で 16 時間、更に 100°C で 48 時間乾燥を行い、ニッケル水分散体を得た。残留水は実質上存在せず、水の全量が α -テルピオネールにより置換された。

得られたニッケル粉末分散体の平均粒径及び粒度分布を測定し、その結果を表 1 に示した。

[実施例 3]

実施例 1 で調製したニッケル水分散体を、液体サイクロンにて 1.0 μm 以上の粗粒を除去した後洗浄し、最後に純水を加え、更にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩 80% とポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル 20% の混合物をニッケル粉末に対して 0.1 重量% になるように添加して攪拌した。その後、ニッケル粉末を沈降させ、デカンテーションにより上澄み液を除去し、ニッケル粉末の水分散体を得た。このときの水溶媒濃度は 60 重量% であった。

上記ニッケル粉末水分散体を 2.5 kg (ニッケル粉末 1 kg、水 1.5 kg) 分取し、これにアセトンで希釈したポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩 80% とポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル 20% の混合物を、該混合物がニッケル粉末に対して 2.5 重量% になるよう添加し、70°C にて攪拌し、ニッケル粉末を分散させた。更に、 α -テルピオネール 1 kg を添加し、室温にて攪拌し、水をデカンテーションにより除去し、その後、120°C で 16 時間、更に 100°C で 48 時間乾燥を行い、ニッケル水分散体を得た。残留水は実質上存在せず、水の全量が α -テルピオネールにより置換された。

得られたニッケル粉末分散体の平均粒径及び粒度分布を測定し、その結果を表 1 に示した。

[比較例 1]

実施例 1 で得られたニッケル粉末の水分散体を、有機溶媒を添加することなく

、加熱乾燥し、ニッケル粉末を得、この水を排除したニッケル粉末を実施例1と同様に導電ペースト形成用分散剤中に分散させたときの粒度分布の測定を行ない、結果を表1に示した。

[比較例2]

実施例1で得られたニッケル粉末の水分散体について、有機溶媒を添加することなく、実施例1と同様にペースト形成用分散剤中に分散させたときの粒度分布の測定を行ない、結果を表1に示した。

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
平均粒径 (μm)	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
粒度分布 (μm)					
D 9 0	1.82	1.79	0.65	2.34	2.19
D 5 0	1.27	1.15	1.07	1.64	1.51
D 1 0	0.70	0.69	0.66	1.12	0.91

(ニッケル電極層の表面粗さ試験)

上記実施例1～3及び比較例2のニッケル粉末分散体、比較例1については水を排除したニッケル粉末を基板上に塗布し、該基板を加熱して液体を揮発させ、電極を形成し、その表面粗さを測定した。その結果を表2に示す。表面粗さの測定条件は次の通りである：

①ペースト組成： α -テルピオネール · · · 4.2 wt %
エチルセルロース · · · 3 wt %
ニッケル粉末 · · · 5.5 wt %

②基板： ガラス

③ペースト塗布装置： スクリーン印刷

④ペースト揮発条件： 400°Cの窒素ガス雰囲気

⑤表面粗さ測定装置： 電子線3次元粗さ解析装置

(エリオニクス社製：ERA-8000)

⑥表面粗さの測定方法：走査線毎に計測される粗さ曲線とその中心線に囲まれた部分の面積を横方向長さで割った値－中心線平均粗さ－を1視野の表面粗さとし、視野サンプル数10個の平均値を、そのペーストの表面粗さとした。この表面粗さの度合いが小さいほど、電極層上のニッケル粉末の凝集体が少なく、導電ペーストを形成した際のニッケル粉末の分散度合いが高いことを表す。

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
表面粗さ (μm)	0.080	0.065	0.052	0.249	0.0215

表1から明らかなように、実施例のニッケル粉末有機溶媒分散体は、比較例のニッケル粉末およびニッケル粉末の水分散体と比べて、SEMによる平均粒径は同じであるにも拘わらず、ペースト形成用分散剤中に分散させたときの粒度分布を見ると、実施例のニッケル粉末有機溶媒分散体のニッケル粉末は、比較例のよりもD10～D59～D90を通して全体的に粒径が小さく、D90～D50が0.55であり、導電ペースト形成用分散剤中の凝集が抑えられていることが判明した。更に、表2に示されるように、これらペーストを用いて実際に電極層を形成した結果、実施例の本発明のニッケル粉末分散体により形成した導電ペーストでは、電極層の表面粗さが小さく、導電ペーストを形成した際のニッケル粉末の凝集が少なく、分散性が非常に優れていることが判明した。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明のニッケル粉末分散体は、ニッケル粉末分散性が極めて良好であり、これを用いて導電ペーストを形成した際には導電ペースト分散材中で優れた分散性を示し、結果として積層セラミックコンデンサを作成した際、電極表面の凹凸によるショートやデラミネーションの防止を図ることができる。

(図面の簡単な説明)

図1は、本発明に従うニッケル超微粉の水分散体並びに導電ペーストの調製のプロセス例を示すフローシートである。

図2は、本発明の実施例で用いた金属粉末の製造装置の構成を示す縦断面図である。

請 求 の 範 囲

1. 平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の超微粉ニッケル粉末と水溶媒とから成るニッケル粉末分散体に、有機溶媒を添加して、該有機溶媒によって該水溶媒を少なくとも部分的に置換した形態にあることを特徴とするニッケル粉末分散体。
2. 平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の超微粉ニッケル粉末と、水溶媒と、界面活性剤とから成るニッケル粉末分散体に、有機溶媒を添加して、該有機溶媒が該水溶媒を少なくとも部分的に置換した形態にあることを特徴とするニッケル粉末分散体。
3. 前記界面活性剤がポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル又はそのリン酸塩又はこれらの混合物である請求項 2 に記載のニッケル粉末分散体。
4. 前記ニッケル粉末の平均粒径が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 2 に記載のニッケル粉末分散体。
5. 前記ニッケル粉末分散体の水溶媒濃度が 1 重量% 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 2 に記載のニッケル粉末分散体。
6. 前記ニッケル粉末分散体の有機溶媒濃度が 5 ~ 200 重量% であることを特徴とする請求項 1 乃至 2 に記載のニッケル粉末分散体。
7. 前記有機溶媒がアルコール類であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のニッケル粉末分散体。
8. 前記ニッケル粉末が、塩化ニッケルガスと還元性ガスとを接触反応させた気相反応生成物、或いは熱分解性のニッケル化合物を噴霧して熱分解する噴霧熱分解生成物であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のニッケル粉末分散体。
9. 導電ペースト用であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のニッケル粉末分散体。
10. 積層セラミックコンデンサの内部電極用であることを特徴とする請求項 9 に記載のニッケル粉末分散体。
11. 塩化ニッケルガスと還元性ガスとを接触反応させる気相反応により、或いは熱分解性のニッケル化合物を噴霧して熱分解することにより平均粒径 1

μm 以下の超微粉ニッケル粉末を生成し、該ニッケル粉末を水洗し、純水を添加して、水溶媒濃度が1重量%以上のニッケル水分散体を生成し、必要に応じて界面活性剤を添加し、その後有機溶媒を添加して水溶媒を少なくとも部分的に置換して、有機溶媒濃度が5～200重量%であるニッケル粉末分散体を生成することを特徴とするニッケル粉末分散体の調製方法。

12. 添加する有機溶媒に界面活性剤を予め混合するか若しくは有機溶剤添加後に界面活性剤を添加する請求項11に記載のニッケル粉末分散体の調製方法。

13. 前記界面活性剤がポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル及びそのリン酸塩又はこれらの混合物である請求項11乃至12に記載のニッケル粉末分散体の調製方法。

14. ニッケル粉末水分散体にアルコール有機溶媒を添加し、攪拌し、その後静置して水をデカンテーションにて分離し、更に50～150℃に加温して水分を除去してニッケル粉末分散体を得る請求項11に記載のニッケル粉末分散体の調製方法。

15. ニッケル粉末水分散体にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル界面活性剤を添加し攪拌した後、 α -テルピオネール有機溶剤を添加し攪拌し、その後静置して水をデカンテーションにて分離し、更に50～150℃に加温して水分を除去してニッケル粉末分散体を得る請求項11乃至12に記載のニッケル粉末分散体の調製方法。

16. ニッケル粉末水分散体にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル界面活性剤を添加し攪拌した後、 α -テルピオネール有機溶剤を添加し、更にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを含む界面活性剤を添加して攪拌し、その後静置して水をデカンテーションにて分離し、更に50～150℃に加温して水分を除去してニッケル粉末分散体を得る請求項11乃至12に記載のニッケル粉末分散体の調製方法。

17. ニッケル粉末水分散体にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル界面活性剤を添加し攪拌した後、更にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを含む界面活性剤を添加して攪拌し分散させた後、 α -テルピオネール

有機溶剤を添加し、その後静置して水をデカンテーションにて分離し、更に50～150℃に加温して水分を除去してニッケル粉末分散体を得る請求項11乃至12に記載のニッケル粉末分散体の調製方法。

18. ニッケル粉末分散体にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル界面活性剤を添加し攪拌した後、更にアセトン有機溶媒で希釈したポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを含む界面活性剤を添加して攪拌し分散させた後、 α -テルピオネール有機溶剤を添加し、その後静置して水をデカンテーションにて分離し、更に50～150℃に加温して水分を除去してニッケル粉末分散体を得る請求項11乃至12に記載のニッケル粉末分散体の調製方法。

19. 請求項1乃至2に記載のニッケル粉末分散体に導電ペースト形成用有機分散剤を加えて、必要に応じて可塑剤を加えて、添加・混練することを特徴とする導電ペーストの調製方法。

補正書の請求の範囲

[2001年7月11日 (11. 07. 01) 国際事務局受理：新しい請求の範囲20が
加えられた；他の請求の範囲は変更なし。 (1頁)]

有機溶剤を添加し、その後静置して水をデカンテーションにて分離し、更に50
～150℃に加温して水分を除去してニッケル粉末分散体を得る請求項11乃至
12に記載のニッケル粉末分散体の調製方法。

18. ニッケル粉末分散体にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル界面活性剤を添加し攪拌した後、更にアセトン有機溶媒で希釈したポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを含む界面活性剤を添加して攪拌し分散させた後、 α -テルビオネール有機溶剤を添加し、その後静置して水をデカンテーションにて分離し、更に50～150℃に加温して水分を除去してニッケル粉末分散体を得る請求項11乃至12に記載のニッケル粉末分散体の調製方法。

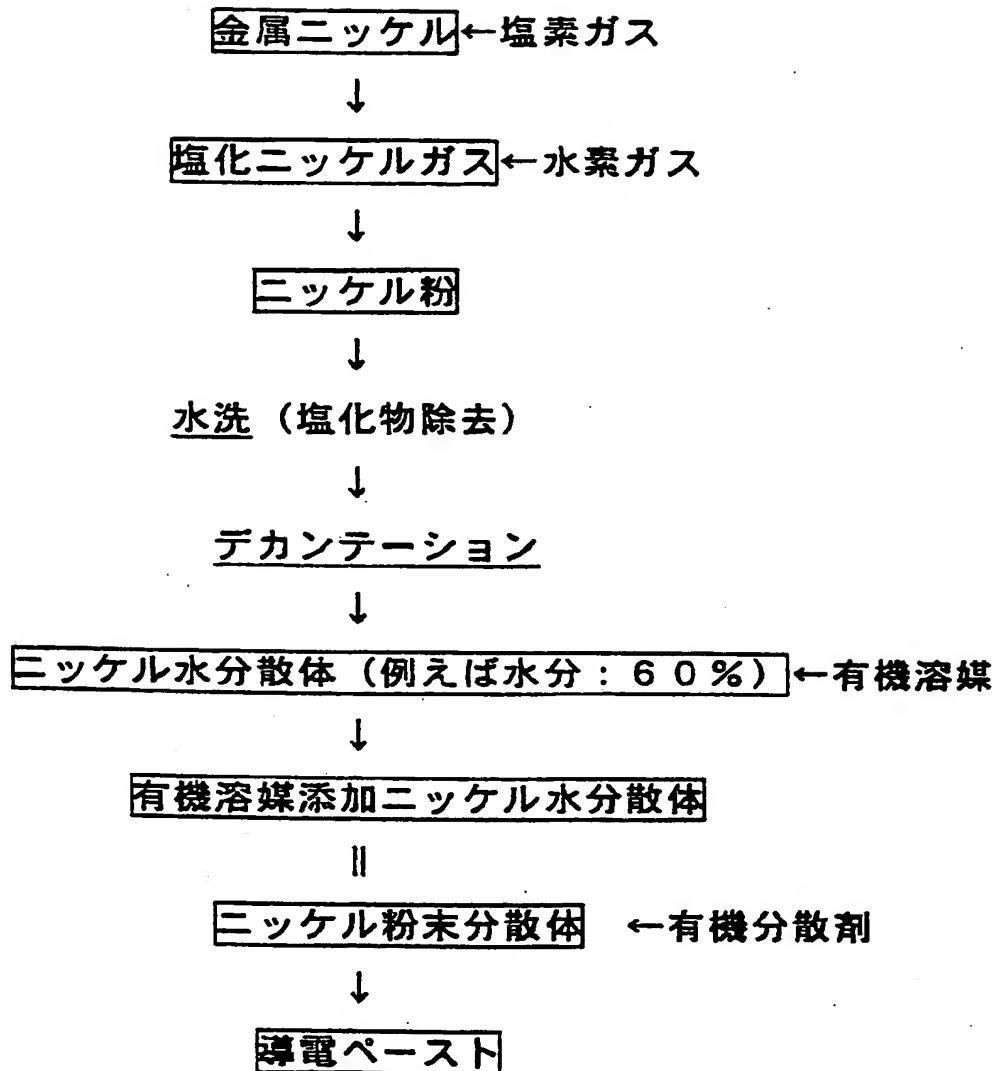
19. 請求項1乃至2に記載のニッケル粉末分散体に導電ペースト形成用有機分散剤を加えて、必要に応じて可塑剤を加えて、添加・混練することを特徴とする導電ペーストの調製方法。

20. (追加) 塩化ニッケルガスと還元性ガスとを接触反応させる気相反応により、或いは熱分解性のニッケル化合物を噴霧して熱分解することにより平均粒径1 μ m以下の超微粉ニッケル粉末を生成し、該ニッケル粉末を水洗し、純水を添加して、水溶媒濃度が1重量%以上のニッケル分散体を生成し、その後有機溶媒を添加して水溶媒を少なくとも部分的に置換して、有機溶媒濃度が5～200重量%であるニッケル粉末分散体を生成し、その際有機溶媒を添加する前に該ニッケル分散体に界面活性剤を添加するか、又は該有機溶媒に界面活性剤を予め混合するか若しくは有機溶媒添加後に界面活性剤を添加することを特徴とするニッケル粉末分散体の調製方法。

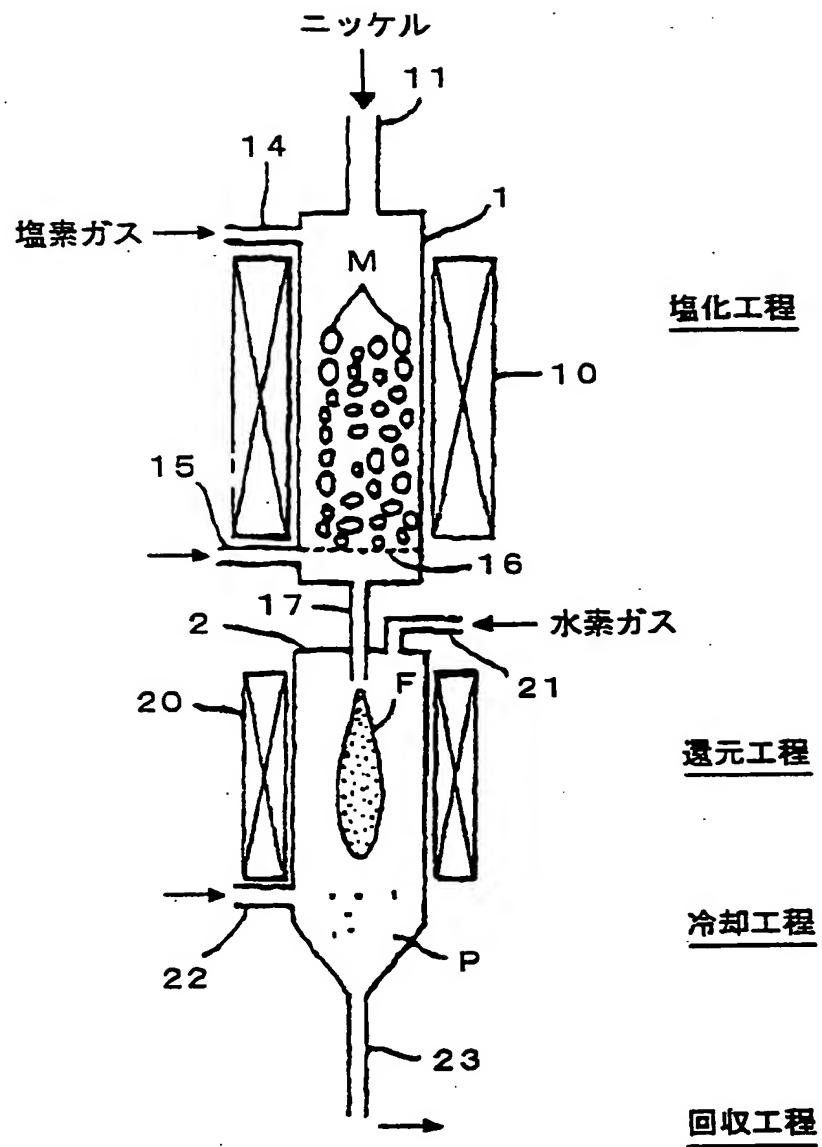
条約 19 条に基づく説明書

請求項 20 は追加であり、明細書第 8 頁第 9 ー 10 行及び同第 12 頁第 8 ー 11 行に裏付けがある。

第1図



第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01B 1/22, B22F 1/00, B22F9/28, H01G4/12 361

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01B 1/22, B22F 1/00, B22F9/28, H01G4/12 361Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JOIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 60-67603, A (Toho Aen K.K.), 18 April, 1985 (18.04.85), Full text (Family: none)	1, 4-8, 11
Y	JP, 10-106352, A (Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.), 24 April, 1998 (24.04.98), Claims (Family: none)	2, 4-10, 12, 19
Y	JP, 8-246001, A (Kawasaki Steel Corporation & Kawatetsu Mining Co., Ltd.), 24 September, 1996 (24.09.96), Full text (Family: none)	3, 13-18
Y	JP, 3-34211, A (Shinku Yakin K.K.), 14 February, 1991 (14.02.91) (Family: none)	2, 4-10, 12
A	JP, 6-336601, A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 06 December, 1994 (06.12.94) (Family: none)	9, 10, 19
A	JP, 11-140514, A (TOHO TITANIUM CO., LTD.), 25 May, 1999 (25.05.99) (Family: none)	15-18
A	JP, 11-140514, A (TOHO TITANIUM CO., LTD.), 25 May, 1999 (25.05.99) (Family: none)	1-19
A	JP, 11-140514, A (TOHO TITANIUM CO., LTD.), 25 May, 1999 (25.05.99) (Family: none)	1-19

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

• Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 April, 2001 (24.04.01)Date of mailing of the international search report
15 May, 2001 (15.05.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00541

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	JP, 2000-45002, (TOHO TITANIUM CO., LTD.), 15 February, 2000 (15.02.00) & EP, 1025936, A1 & WO, 00/06326, A1	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl' H01B 1/22, B22F 1/00, B22F9/28, H01G4/12 361

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01B 1/22, B22F 1/00, B22F9/28, H01G4/12 361

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 60-67603, A (東邦亜鉛株式会社), 18. 4	1, 4~8, 11
Y	月. 1985 (18. 04. 85), 全文 (ファミリーなし)	2, 4~10, 12, 19
A		3, 13~18
Y	JP, 10-106352, A (田中貴金属工業株式会社), 2 4. 4月. 1998 (24. 04. 98), 特許請求の範囲 (ファ ミリーなし)	2, 4~10, 12

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 04. 01

国際調査報告の発送日

15.05.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

4X 8414

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP, 8-246001, A (川崎製鉄株式会社&川鉄鉱業株式会社), 24. 9月. 1996 (24. 09. 96), 全文 (ファミリーなし)	9, 10, 19
A	JP, 3-34211, A (真空冶金株式会社), 14. 2月. 1991 (14. 02. 91) (ファミリーなし)	15~18
A	JP, 6-336601, A (住友金属鉱山株式会社), 6. 1月. 1994 (06. 12. 94) (ファミリーなし)	1~19
A	JP, 11-140514, A (東邦チタニウム株式会社), 25. 5月. 1999 (25. 05. 99) (ファミリーなし)	1~19
PA	JP, 2000-45002, (東邦チタニウム株式会社), 15. 2月. 2000 (15. 02. 00) & EP, 1025936, A1&WO, 00/06326, A1	1~19

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox